

記 (引用文献等については引用文献等一覧参照)

・請求項 1～5について : 引用文献 1

引用文献 1については、上記のとおり。

ここで、不飽和ポリエステル樹脂として、それ自体周知のものであると認められる酸価が 3～100 mg KOH/g のものを採用すること、あるいは、硬化開始剤として、ジクミルパーオキサイド以外の周知慣用のものを使用することは、何れも当業者が容易になし得ることにすぎず、それによる効果も格別のものでもない。

(なお、補正に際しては、新規事項の追加とならない様に十分に留意すると共に、意見書において、補正の根拠個所を明記されたい。)

引用文献等一覧

1. 特開昭48-51971号公報

先行技術文献調査結果の記録

・調査した分野 I P C 第 7 版 C 0 8 F 2 8 3 / 0 1
C 0 8 F 2 9 0 / 0 0 - 2 9 0 / 1 4
C 0 8 F 2 9 9 / 0 0 - 2 9 9 / 0 8

D B 名

・先行技術文献

この先行技術文献調査結果の記録は、拒絶理由を構成するものではない。

この拒絶理由通知の内容に関するお問い合わせがございましたら下記までご連絡下さい。

特許審査第三部 高分子 審査官 小野寺 務
TEL. 03(3581)1101 内線3455 FAX. 03(3592)6877

⑯ 日本国特許庁

公開特許公報

特許願 (A) 特許法第35条たゞし特許の規定による特許出願

昭和46年11月2日

特許庁長官 井土武久 殿

1. 発明の名称

複雑補強熱可塑性樹脂の製造法

特許請求の範囲に記載された発明の数 2 発明

2. 発明者

住所 千葉市花園5-17-16

氏名 幸賀好雄 外4名

3. 特許出願人

住所 東京都千代田区丸の内二丁目1番2号

氏名 (004) 旭硝子株式会社

代表取締役 倉田元治

4. 代理人

住所 (〒105) 東京都港区芝三丁目26 第2文成ビル

氏名 (6553) 井川元橋 賢



方書金

5. 添付書類の目録

(1) 明細書 1通
 (2) 図面 1通
 (3) 委任状 1通
 (4) 願書副本 1通

46 086729

明細書

1. 発明の名称

複雑補強熱可塑性樹脂の製造法

2. 特許請求の範囲

1. 硝子械織等の補強織維に、
 (1) 热可塑性樹脂の複合体
 (2) 上記(1)の複合体を部分的に溶解乃至は膨潤させることができ可能な比較的少量の溶剤
 (3) 热可塑性の樹脂単體乃至は低聚合体を含むエマルジョンを含めしめ、次いでこれを充溡して水分及び場合により他の溶剤の一部乃至は全部を蒸発させ、(4)の热可塑性樹脂を相互に及び補強織維に一体的に付着せしめると共に(3)の热可塑性樹脂単體乃至は低聚合体を热可塑性樹脂中に均一に分散せしめる事よりなる合成樹脂成形品を調達するための成形用素材の製造法。

2. 特許請求の範囲に記載した方法によつて調達された成形用素材を成形用炉内に供

⑯ 特開昭 48-51971

⑯ 公開日 昭48.(1973) 7. 2.

⑯ 特願昭 46-86729

⑯ 出願日 昭46(1971)11. 2

審査請求 未請求 (全5頁)

庁内整理番号 52 日本分類

7166 37 250J1

52 日本分類

形成の補強樹脂が均一に分散した成形品を製造する方法を発明した(特公昭48-4899号参照)。該発明は熱可塑性樹脂の重合体のエマルジョンにその重合体を部分的に溶解または膨潤させる事が可能な比較的少量の溶剤を添加して皮膜形成能力を付与する事によつて、補強樹脂と樹脂を一体に結合せしめて薄板状成形用素材を製造する方法である。この成形用素材はそのまままたは型に入れ、加圧加熱することにより成形品を製造することができる。

しかしながら、該発明により製造された製品は場合によつては耐熱性の面で満足し得る程度の性質を有していない。特にポリ塩化ビニル系樹脂より製造された製品は樹脂自身の軟化温度と分解温度が近いため耐熱性が充分ではなく、熱変形温度が低く、熱間強度が低い欠点があつた。この点を改善するために、本出願人は前に上記成形用素材に熱硬化性の樹脂单量体または低重合体を含混させ、成形時の加圧加熱により熱硬化させて耐熱性のよい製品を製造する方法

(3)

見出した。

本発明の方法を使用すれば硝子繊維にエマルジョンを含浸させて乾燥する従来の工程をそのまま使用して成形用素材を製造することができるのみならず、熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂成形素材中に均一に分散してあり、硝子繊維との接着もよく、強固に一体化した製品が得られる。

本発明において使用される熱可塑性樹脂には塩化ビニル、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、アクリル酸エステル、メタアクリル酸エステル、ステレン、アクリロニトリル、エチレン、ブロピレン等を单独に或は相互に成は更に他の成分と共に重合して得られる重合体がある。塩化ビニルを单独に成は酢酸ビニル、塩化ビニリデン、アクリル酸エステル、メタアクリル酸エステル、アクリロニトリル、マレイン酸無水物、マレイイン酸エステル等と共に重合して得られる塩化ビニル系の重合体は特に皮膜形成能に乏しく、軟化温度と分解温度の近接した重合体であり、本発明において有利に利用される。さらに、これ

(5)

を発明した(特願昭48-61988号参照)。これにより耐熱性の問題は解決されたが、この方法は従来の方法に比較して熱硬化性樹脂を含浸させる工程が必要である。逆つて硝子繊維に重合体エマルジョンを含浸させて乾燥する工程とそれによつて製造した成形用素材に熱硬化性樹脂を含浸し乾燥する工程が必須となり、類似した工程を2回行なう必要があつて製造工程が繁雑である。さらに、熱硬化性樹脂を含浸した成形用素材は熱硬化性樹脂が成形用素材中に均一に分散してからず、主として表面に多く中心部に少く分散している。これは表面の硬度が高いという性質等の長所をもつてはいるが、逆に二次加工を困難にする等の欠点も有している。

本発明者はこの問題を解決するために様々な研究試験を行なつた結果、前記溶剤を含有した熱可塑性重合体エマルジョン中に加熱により三次元的架橋構造を形成しうる熱硬化性の樹脂单量体または低重合体を溶解または分散させ、前記の方法によつて成形用素材を製造する方法を

(6)

らの重合体として通常市販のラテックスが使用可能な事は勿論である。

本発明に使用される熱硬化性樹脂には、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ニリア樹脂、エポキシ樹脂、ジアリルフェニート樹脂、トリアリルシアメレート樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、熱硬化性アクリル樹脂等の熱硬化性の樹脂单量体やそれらの混合物または低重合体や低共重合体がある。使用上の便利さからみて水溶性フェノール樹脂、水溶性ニリア樹脂、水溶性エポキシ樹脂等の水溶性の樹脂が特に好ましい。水溶性の樹脂であれば樹脂エマルジョンに容易に膨加でき、エマルジョンの安定性も大きく阻害されることがない。しかも、熱可塑性樹脂と均一に混合され、熱硬化性樹脂が偏在することがない。勿論、非水溶性の熱硬化性樹脂を樹脂エマルジョン中に分散させて用いることもできる。この場合、乳化剤をさらに必要とするため耐熱性等の熱的性質の面からみてより好ましいことではないが通常の使用にはさしつかえない。

(7)

特開昭48-51971 (3)

熱硬化性樹脂は一般的に耐薬品性、耐水性があまりよくない。しかし本発明の方法で製造された製品は熱硬化性樹脂が表面に偏在することなく樹脂中に均一に分散しているため、熱硬化性樹脂の欠点が充分にカバーされる。例えば耐薬品性の大きい塩化ビニル系樹脂の場合、熱硬化性樹脂のために耐薬品性が低下することは少ない。さらに二次加工の場合も熱硬化性樹脂が均一に分散しているため二次加工性が低下することも少ない。

熱硬化性樹脂の量は製品の二次加工性を低下せしめないようするために製品中に約1～30質量%、好ましくは5～20質量%が適当であるが、原料や製品の種類によつてはこの範囲外であつてもよい。

本発明の方法を製造工程に沿つてさらに詳しく説明する。

塩化ビニル系樹脂などの熱可塑性樹脂とその複合体を部分的に溶解または膨潤させることができ比喩的少量の溶剤と熱硬化性の樹脂単量

(7)

ると同時に熱硬化性樹脂が三次元的架橋構造を形成した成形品を製造することができる。また、この成形用素材のシート状のものを2枚以上重ね合せて加圧加熱し早い成形品を得ることもでき、さらにまた表面を他の樹脂でコートすることもできる。塩化ビニル系樹脂の加熱加圧の場合には120～200℃の温度、好ましくは170～190℃の温度、および5～150kg/cm²好ましくは60～120kg/cm²の圧力が採用される。

以下、本発明の方法を使用した実施例を示すが本発明はこの実施例のみに限定されるものではない。

実施例1

全固形分48%（質量%）の塩化ビニル樹脂ラテックスを全固形分量に換算して100gとり、これに水溶性ユリア樹脂（固形分48%又は70%）の固形分に換算して5～25gを徐々に添加し充分に混合する。この混合エマルジョンにさらに有機酸系安定剤2g、キシレン10

(8)

gまたは低重合体とを主成分とするエマルジョンを製造する。このエマルジョン中には必要に応じて熱硬化性樹脂用の硬化剤や硬化促進剤、界面活性剤等の乳化安定剤、樹脂安定剤、可塑剤、着色剤等の配合剤が配合されている。溶剤としてはベンゼン、トルエン等の炭化水素、二塩化エタン、クロルベンゼン等のハロゲン化炭化水素、アセトン等のケトン、酢酸ブチル等のエステル類、ジオキサン、THF等のエーテル類、メチレン、酢酸ビニル等の熱可塑性樹脂の重合性单量体等がある。との溶剤によつて重合体粒子に皮膜形成能力を与え均一に一体的に結合され尤聚材料を作り得るようになる。

硝子織維等の無機織維、合成織維、天然織維等の補強織維のマットやローピングその他に上記配合エマルジョンを含浸させ、乾燥して水や溶剤の一部または全部を除去する。これによりシート状、ペレット状その他の形状の成形用素材が製造される。この成形用素材に加圧加熱等の処理を行つて熱可塑性樹脂が充分にゲン化す

(9)

り、乳化剤0.8g、水10gを水セミキサーで約20分間混合乳化した溶剤エマルジョンを加えて充分混合する。この場合2%程度までのユリア樹脂硬化剤（BH₄02等）を添加してもよい。この混合エマルジョンを硝子織維チヨクブドストランドマットに硝子織維含有量が25%になるように含浸させ、100℃の熱分中で約30分乾燥して硝子織維補強塩化ビニル樹脂板を得る。

このようにして得られた硝子織維含有量25%程度の板を3枚重ねて180～190℃30～50kg/cm²で8～13分間成形すると厚さ約3mmの硝子織維補強塩化ビニル樹脂硬質板を得る。この板の熱的性質を見ると第1段のようになり、熱可塑性樹脂を含まないものに比喩して明らかに熱的性質の向上が見られた。また400時間の促進腐食試験においてユリア樹脂10～15%添加のものは耐候性の向上が認められた。さらにこの板は180℃に加熱しての90度角の折り曲げ加工が可能であり、さらに

(10)

特開昭48-51971 (4)

200℃に加熱して2枚の板を熱圧することもできた。

この硬質板は塩化ビニル樹脂中にユリア樹脂が均一に分散しているのでユリア樹脂の欠点である耐水性・耐候性も塩化ビニル樹脂によつて改善され、沸騰水中でも安定であり、耐酸性・耐アルカリ性も良好であつた。

第 1 表

樹脂 樹脂 組成(%)	熱間曲げ強度 (kg/cm)								熱変形温度 (HDT) (℃)	
	曲げ弾性率			曲げ強度						
	23℃	60℃	80℃	23℃	60℃	80℃				
0	75	25	750	106	41	18.1	1.8	1.2	82	
5	70	25	768	330	82	18.8	6.0	1.4	85	
8	67	25	781	380	110	19.0	7.8	1.7	89	
10	65	25	790	391	122	21.1	8.8	1.8	92	
13	62	25	822	418	140	21.2	9.2	1.9	100	
15	60	25	897	442	153	22.0	10.0	2.2	108	

※ ASTM D 648準拠。2.64 psi

実施例 2

有機酸ホ安定剤3.0%、キシレン10.0%、可塑剤(DOP)0~10.0%、乳化剤0.8~1.2%、

(1)

実施例 3

実施例1と同じ塩化ビニル樹脂ラテックス樹形分にして100gに水溶性メラミン-ユリア-エノール共結合樹脂(樹形分70%)を樹形分量で23g徐々に添加し充分混合する。さらに実施例1と同じにして作られた溶剤エマルジョンを追加し充分混合する。こうして作られた混合エマルジョンを実施例1と同じに約35gの胡子織維マットに含浸し、140℃で25分間乾燥して板を製造する。この板を3枚重ねて190℃、30kg/cmで8分間成形すると厚さ約3mmの硬質板を得る。また、エマルジョン中にあらかじめ0.5 phrの硬化剤を添加したもの用いて同様に硬質板を製造した。その結果を第3表に示す。表より明らかに熱的性質は向上し、硬化剤を添加したものはさらに強度が上昇する。

実施例 4

第2と同じエポキシ樹脂20gにイミダゾール系硬化剤(2液型)を4g phr入れてよく混合

(2)

エポキシ 樹脂 組成(phr)	エポキシ樹脂(phr)			HDT (℃)
	0	5	10	
0	82	93	95	
10	62	70	88	

(2)

したものにキシレン10.0%、有機酸ホ安定剤3.0%、乳化剤1.0%、水1.5gを入れてホモミキサーで約20分間乳化させる。実施例1と同じ塩化ビニル樹脂ラテックス樹形分100gに乳化されたエマルジョンを添加して充分混合する。この混合エマルジョンを実施例1と同じにして胡子織維に含浸させて100℃で30分間乾燥して板を製造した。この板を3枚重ねて180℃、20kg/cmで10分間成形して厚さ約3mmの硬質板を得た。この硬質板は無硬化性樹脂を含まない硬質板に比較して明らかに熱的性質の向上が認められた。その結果を第3表に示す。

実施例 5

モノマーを含むジアリルフェニルブレオド-5~10gに0.3 phrのジクミルバーオキサイドを添加してよく混合したもの用いて実施例1と同じ操作で塩化ビニル樹脂エマルジョンから板を製造する。この板3枚を重ねて160℃、15kg/cmで15分間成形して硬

(3)

-510-

(4)

BEST AVAILABLE COPY

特開昭48-51971 (5)

本発明は、この無向性質を第3表に示す。

実施例6

ジアリルフタレート樹脂不飽和ポリエステル樹脂20g、ステレン5g、ジクミルペーオキサイド0.1gを充分混合したものにさらにキシレン10g、安定剤3g、乳化剤1g、水15gを入れてホモミキサーで約20分間乳化させる。これを実施例1と同じ塩化ビニル樹脂ラテックスに加え混合し、同様の操作で本液を調査する。この本液を軟化して180℃、1.5kg/cm²で10分間成形して硬質板を製造する。この硬質板の熱的性質を第3表に示す。

実施例7

トリアリルシアヌレート20g、ジクミルペーオキサイド0.1g、キシレン10gをよく混合し、さらに実施例1の触剤エマルジョンを加えてホモミキサーで約20分間乳化させる。これを実施例1と同じ塩化ビニル樹脂ラテックスで40g分100gに入れて充分混合し、実施例1と同じ操作で本液を調査する。この本液を軟化

(6)

して180℃、2.0kg/cm²で10分間成形すると厚さ約3mmの硬質板を得る。これは実施例6の成形温度を第3表に示す。

第3表

実施例	熱硬化性樹脂	硬質板性質(第)			HDT(℃)
		樹脂分	PVC分	硝子繊維分	
1	なし	0	7.5	2.5	8.2
3	ノラミン-ユリアーフエノール共結合物	1.3	6.1	2.6	10.8
3	ノ-十硫化物	1.3	6.2	2.5	11.0
4	エポキシ樹脂	1.5	6.0	2.5	10.1
4	ノ-	1.5	6.0	2.5	10.4
5	ジアリルフタレート	4	7.0	2.5	8.5
5	ノ-	8	6.5	2.5	9.1
6	不飽和ポリエステル	1.6	6.0	2.4	9.2
7	トリアリルシアヌレート	1.3	6.2	2.5	9.3

代理人 川崎製油海外 

(6)

6. 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

(1) 発明者

住所 横浜市神奈川区三枚町543の7

氏名 伊藤俊一

横浜市旭区鶴見2-59-1

井上陽弘

横浜市港北区高田町1356

株式会社 大日本樹脂研究所内

吉村泰三

横浜市港北区高田町1356

株式会社 大日本樹脂研究所内

笠原正繁

(2) 特許出願人

住所

氏名

(3) 代理人

住所 (〒105) 東京都港区芝平町26 第2文成ビル

氏名 弁理士 梅村繁

 -511-